сенному на электроды гальваническим методом. Холодный спай термопары помещается в специальный холодильник и охлаждается проточной водой.

Таблица 3

Основные характеристики и области применения термопар

Характеристика	Тип термопары		
	ТМСВ-340М	ТГБЦ-350М	ТГКТ-360М
Электрод наружный (труба ∅ 18 *мм*)	$MoSi_2$	ZrB_2	TiC
Электрод внутренний (стержень ∅ 6 *мм*)	WSi_2	C	C
Коэффициент т.э.д.с., *мкв/град*	8	85	65
Инерционность $E\infty$, *сек*	100—110	90—100	85—90
Пределы измерений, °С	300—1650	800—2000	800—2500
Рабочая среда	Воздух, кислород, расплавленное стекло, базальт	Расплавленная сталь, чугун, нейтральные науглероживающие газовые среды, вакуум	Нейтральные восстановительные науглероживающие газовые среды, вакуум (до 2200° С)
Время стабильной работы, *ч*	600—800	400—500	200—500

Редактор *З. М. Шамо*. Художник *А. П. Фагрчук*. Художественный редактор *П. М. Пацалюк*.
Технический редактор *Л. П. Стельмах*. Корректор *Т. Б. Сочиян*.
Издательство «Реклама». Киев — 1972
Сдано на производство 7.I 1972 г. Подписано к печати 7.IV 1972 г. БФ 18703. Усл.-печ. л. 0,5.
Формат 60×90 1/16. Изд. № 9492. Зак. 302. Тираж 5000.
Одесская типоофсетная фабрика.

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ ПРОБЛЕМ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ОГНЕУПОРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

BN-Si_3N_4

SiC-BN

Карбиды и их сплавы с металлами устойчивы против действия расплавленных олова, свинца, висмута, кадмия при температуре до 1100—1200° С. Устойчивость металлоподобных соединений исследована в расплавленном цинке при температуре 930—940° С: наиболее устойчивыми оказались TiN и TiC.

Дисилицид молибдена не взаимодействует с расплавленными цинком, кадмием, оловом, висмутом, фтористым литием и расплавом базальта. Для получения штапельного волокна из базальта, которое является очень хорошим теплоизолятором, необходимы платинородиевые фильерные питатели из драгоценных металлов. Это удорожает стоимость продукции. Потому проблема по замене платинородия другими более дешевыми материалами весьма актуальна. Дисилицид молибдена совершенно не взаимодействует с расплавленным базальтом при температуре 1400° С в течение 100 *ч*. Изделия из дисилицида молибдена устойчивы в окислительных газовых средах при температуре до 1700° С.

Тугоплавкие карбиды, бориды, нитриды и силициды уже применяются и могут найти еще более широкое применение в различных областях техники высоких температур, а также для автоматизации высокотемпературных процессов в металлургии, машиностроении, химической промышленности.

ЗАЩИТНЫЕ ЧЕХЛЫ ТЕРМОПАР ПОГРУЖЕНИЯ

Многие тугоплавкие соединения и сплавы на их основе можно использовать в качестве материалов для изготовления защитной арматуры термопар погружения. Наиболее перспективными материалами, из которых изготавливают чехлы термопар погружения для измерения температуры стали, чугуна, черных металлов, являются бориды и сплавы на их основе. Например, термопары с чехлами из сплавов диборида циркония с молибденом обеспечивают непрерывный контроль температуры стали мартеновской плавки. Установки непрерывного контроля температуры с использованием этих чехлов внедрены на многих металлургических заводах.

Чехлы изготовляют из мелкодисперсных порошков мундштучным прессованием в специальных пресс-формах с последующим высокотемпературным спеканием в защитных газовых средах. Чехлы газоплотны при комнатных температурах, обладают достаточной прочностью и термостойкостью.

Для применения в цветной металлургии особо перспективными являются чехлы из самосвязанного карбида кремния. Они изготовляются мундштучным прессованием пластифицированной смеси мелкодисперсных порошков зеленого карбида кремния и сажи с последующим высокотемпературным силицирующим обжигом. Чехлы имеют низкую пористость (до 5%), высокую механическую прочность $\sigma_{изг} = 24—26$ *кГ/мм²*, обладают достаточной термостойкостью.

Некоторые свойства чехлов, разработанных в Институте проблем материаловедения АН УССР, приведены в табл. 2.

Таблица 2

Свойства и области применения чехлов термопар

Материал чехла	Максимальная рабочая температура, °С	Рабочая среда	Преимущественные области применения
Диборид циркония	1800	Сталь, чугун	Черная металлургия
Сплав диборида с молибденом	1800	Нейтральные восстановительные науглероживающие газовые среды, сталь, чугун	Черная металлургия
Дисилицид молибдена	1700	Кислород, воздух, расплавленное стекло, базальт	Огнеупорная стекловаренная промышленность, черная и цветная металлургия
Самосвязанный карбид кремния	2000	Продукты горения твердых, жидких и газообразных топлив, криолито-глиноземистый расплав, алюминий, силумин, медь, медные штейны и шлаки	Цветная металлургия
Сплав карбида бора с нитридом бора	2000	Расплавленная бура, никель, кобальт, хром, фториды, хлориды, основные мартеновские шлаки	Черная и цветная металлургия

ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫЕ ТЕРМОПАРЫ С ТЕРМОЭЛЕКТРОДАМИ ИЗ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Многие тугоплавкие соединения — бориды, карбиды, силициды — обладают стабильными термоэлектрическими свойствами при работе в агрессивных средах и в условиях высоких температур; их можно использовать как термоэлектродные материалы для высокотемпературных термопар.

В Институте проблем материаловедения АН УССР разработано три типа термопар (табл. 3) для измерения температуры нейтральных восстановительных науглероживающих окислительных газовых сред и некоторых расплавленных металлов.

Длина термопар — до 800 *мм*, термоэлектроды расположены в них коаксиально в виде трубы и стержня, сваренных в месте горячего спая и соединенных с удлиняющими проводами в месте холодного спая пайкой оловянными припоями к медному пояску, нане-

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Нитрид алюминия. Отличается высокой огнеупорностью в сочетании с высокими термостойкостью, твердостью, электросопротивлением и механической прочностью. Нитрид алюминия не реагирует с расплавленным алюминием, галлием, борным ангидридом, разбавленными и концентрированными минеральными кислотами, водными растворами щелочей. При резких изменениях температуры как при нагреве, так и при охлаждении материал не растрескивается.

В результате эксплуатационных испытаний установлено, что нитрид алюминия устойчив в расплавленных алюминии, криолите, цинке, меди и стекле и не взаимодействует с сульфидами цинка и сурьмы, а также с солями щелочных металлов, а в среде конверсированного природного газа при температуре 1000—1100°С — с окислами железа и железной губкой.

Разработанная технология получения порошка нитрида алюминия заключается в азотировании алюминиевой пудры при температуре 1100—1200°С и скорости нагрева до заданной температуры 9—10 *град/мин*. В нитриде алюминия содержится 28—34,18% азота.

Фасонные изделия из порошка нитрида алюминия изготавливают на гидравлическом прессе под давлением 2—4 $T/см^2$ при использовании в качестве пластификатора 3—5%-го раствора синтетического каучука в бензине с последующим спеканием заготовок в графитовых лодочках графитово-трубчатой печи сопротивления. Среда — азот, засыпка — из нитрида бора, температура — 1800—1850° С, скорость нагрева — 10—12 *град/мин*.

Трубы и стержни из нитрида алюминия прессуют мундштучным методом, в качестве пластификатора используют 25%-ный раствор бакелита в спирте.

Удельное электросопротивление нитрида алюминия при температуре 20° С равно 10^{13} *ом · см*, а при нагреве до 1200° С снижается до $9 \cdot 10^3$ *ом · см*. Ширина запрещенной зоны — 4,26 *эв*. Коэффициент теплопроводности AlN при 20° С равен 15,8 *вт/м · град*, при 1600° С — 4,2 *вт/м · град*. Среднее значение коэффициента термического расширения в интервале температур 20—1100° С составляет $(4{,}8—5) \cdot 10^{-6}$ $град^{-1}$; предел прочности при сжатии — 12,6 $кГ/мм^2$, при изгибе — 2,3 $кГ/мм^2$; модуль нормальной упругости — 28 700 $кГ/мм^2$.

Физико-технические свойства нитрида алюминия дают возможность применять этот материал для изготовления различных огнеупорных изделий, работающих в восстановительной среде,— тиглей, труб, футеровочных плит для печей, муфелей. Перспективными являются также диэлектрические и абразивные свойства этого материала.

Карбонитрид бора. Изделия из карбонитрида бора обладают высокими электроизоляционными свойствами, стойкостью по отношению к частым и резким сменам температуры, высокой огнеупорностью, устойчивостью в азоте, инертных газах и вакууме.

Удельное электросопротивление карбонитрида бора при температуре 20° С составляет $10^{14}—10^{15}$ *ом · см*, а при нагреве до 2000—2200° С снижается до 10^4 *ом · см*, то есть в этом интервале температур электроизоляционные свойства карбонитрида бора выше, чем у бескислотных тугоплавких соединений — нитридов бора, алюминия и кремния, а также тугоплавких окислов ZrO_2, ThO_2, MgO и др. Коэффициент теплопроводности в интервале температур 1300—2000° С составляет 27—30 *вт/м · град*; коэффициент термического расширения при температуре 20—2000° С — $(0{,}77—4{,}6°)$ 10^{-6} $град^{-1}$. Скорость испарения в вакууме при 1500° С — $6{,}78 \cdot 10^{-9}$ $г/см^2 \cdot сек$ и при 2000° С — $4{,}43 \cdot 10^{-6}$ $г/см^2 \cdot сек$. Предел прочности при сжатии и нагреве от 20 до 2000° С увеличивается от 1,59 до 4,75 $кГ/мм^2$; модуль нормальной упругости при 20° С — 138300 $кГ/см^2$ и при нагреве до 1800° С снижается до 120 500 $кГ/см^2$.

Карбонитрид бора обладает также высокими огнеупорными свойствами: стойкостью против действия сплавов кремния с бором (при температуре порядка 2000° С); расплавленных силицидов, сплавов на никелевой и кобальтовой основах, хрома, марганца, золота, меди и высокоосновных шлаков (при температурах 1300—1700° С); криолито-глиноземных расплавов и жидкого алюминия (при 1000° С); расплавленных смесей хлоридов, фторидов и фторобората калия — (при 900° С); расплава сурьмы с хлоридами натрия и калия (при 800° С).

Карбонитрид бора устойчив в расплавленной буре: при температуре 950° С и выдержке 100 *ч* скорость коррозии составляет 0,0003 *мм/ч* при электролизе и 0,0062 *мм/ч* без электролиза. Карбонитрид бора при нагреве до температуры 1500—2300° С не взаимодействует с тугоплавкими соединениями — боридами, карбидами, алюминидами, сульфидами, селенидами, германидами.

В среде азота изделия из карбонитрида бора могут работать при температуре до 3000° С, в аргоне — до 2700° С, в водороде и окиси углерода — 2500—2600° С, на воздухе — до 1400—1500° С. Изделия из карбонитрида бора изготавливают прессованием заготовок из смеси порошков нитрида и карбида бора с последующим спеканием в среде азота при температуре 1900—2000° С.

Физико-технические свойства карбонитрида бора позволяют рекомендовать его для использования в различных областях новой техники в качестве огнеупорного и электроизоляционного материалов для тиглей, ванн, труб, для перекачки расплавленных металлов, сплавов, шлаков и солей, чехлов для термопар, футеровочных плит, высокотемпературных (до 2000—2500° С) электроизоляторов и др.

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ НИТРИДА И КАРБИДА КРЕМНИЯ

Материалы на основе неметаллических тугоплавких соединений, а также неметаллических тугоплавких соединений и окислов металлов — магния, алюминия (BN — Si_3N_4, SiC — BN, Si_3N_4 — SiC, Al_2O_3 — Si_3N_4 и MgO — Si_3N_4) обладают наряду с высокой термостойкостью, присущей неметаллическим бескислородным соединениям, высокой стойкостью против окисления.

Технология изготовления изделий из перечисленных составов заключается в смешивании порошков исходных компонентов в шаровых мельницах, замешивании смесей на пластификаторе и прессовании их в заготовки, которые после сушки спекаются в графитово-трубчатой печи сопротивления в среде азота при температуре 1600—2200° С. Основные свойства этих материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1

Основные свойства неметаллических огнеупорных материалов на основе SiC и Si_3N_4

Свойства	Состав материала, *мол*, %				
	SiC(80) + + BN(20)	Si_3N_4(22)+ + SiC(78)	BN(40) + +Si_3N_4(60)	MgO(60) + + Si_3N_4(40)	Al_2O_3(60)+ + Si_3N_4(40)
Коэффициент термического расширения (20—1070° С), *град*$^{-1}$	$3{,}18 \cdot 10^{-6}$	$1{,}5 \cdot 10^{-6}$	$2{,}4 \cdot 10^{-6}$	—	—
Предел прочности (20° С), *кГ/мм*^{2}:					
при сжатии	9,5	23,2	9,2	35,5	—
» изгибе	6,7	6,5	5,4	13,4	4,2
» разрыве	4,4	3,5	0,4	4,3	—
Привес при окислении на воздухе при 1200° С в течение 6 *ч*, *мг/см*^{2}	14,76	8	10,3	1,25	4,55
Удельное электросопротивление, *ом · см*	$3 \cdot 10^{10}$	$4 \cdot 10^{10}$	10^{14}	$2 \cdot 10^{12}$	$1 \cdot 10^{11}$
Термостойкость теплосмены (от 1500 до 20° С в воде)	25	41	31	33	36
Область температурной устойчивости, °С	2200	1650	1650	1650	1650

В результате эксплуатационных испытаний установлено, что материалы на основе нитрида и карбида кремния устойчивы в расплавленном алюминии при температуре 800—900° С в течение десятков часов, в жидком цинке при температуре 930—940° С в течение восьми-девяти суток и не взаимодействуют с расплавленным серебром, а также с сульфидами цинка и сурьмы.

Материалы Si_3N_4 — BN и Si_3N_4 — SiC устойчивы в расплавленной буре: при температуре 950° С без электролиза скорость разъедания образцов из Si_3N_4 — BN при работе в течение 245 *ч* составляет 0,0161 *мм/ч*, а из Si_3N_4—SiC в течение 165 *ч* — 0,0187 *мм/ч*; в условиях электролиза при работе в течение 300 *ч* образцов из Si_3N_4 — BN—0,00033 *мм/ч* и образцов из Si_3N_4—SiC—0,00067 *мм/ч* (плотность тока при электролизе 0,1 + 0,2 *а/см*^{2}). Тигли из этих же составов, а также из смеси Si_3N_4 — MgO показали высокую стойкость в буре при температуре 1500—1600° в течение 3—5 *ч*, в то время как тигли из окиси циркония и окиси алюминия, для сравнения помещенные в те же условия, проплавились насквозь за 25—30 *мин*.

Высокая механическая прочность этих материалов, термостойкость, электроизоляционные и огнеупорные свойства дают возможность использовать их в различных областях техники в качестве электро- и теплоизоляционных материалов, например, в металлургии для изготовления устройств для непрерывного литья, транспортировки расплавленных металлов, в частности алюминия и расплавленных солей и т. д.

МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МЕТАЛЛОПОДОБНЫХ ТУГОПЛАВКИХ СОЕДИНЕНИЙ

Изделия из металлоподобных тугоплавких соединений карбидов, боридов, нитридов и силицидов обладают высокой температурой плавления, твердостью, механической прочностью и коррозионной устойчивостью. Фасонные изделия из металлоподобных тугоплавких соединений изготавливают методом прессования и последующего спекания. В качестве пластификатора при прессовании карбидов, нитридов и боридов переходных металлов используют поливиниловый спирт и раствор синтетического каучука в бензине, при прессовании силицидов — бентонитовую глину.

Спекание заготовок из указанных тугоплавких соединений проводится в печах сопротивления с графитово-трубчатым нагревателем в защитной среде технического водорода, консервированного природного газа и технического азота в засыпках из графитовой крупки, нитрида бора и прокаленного глинозема.

Эксплуатационные испытания металлоподобных тугоплавких соединений показали, что они обладают высокими огнеупорными свойствами: устойчивостью против действия расплавленных металлов, шлаков солей и щелочей. Испытания целого ряда электропроводных тугоплавких соединений проводили в условиях электролиза алюминия. Наиболее устойчивыми оказались дибориды титана и циркония. Детали из диборида циркония хорошо работают в установках для получения изделий из расплава алюминия. Борид циркония относительно устойчив в расплавленных сталях и чугуне.